量子緩和現象の理論(第3回『非平衡系の統計物理』シンポジウム(その1),研究会報告)

柴田, 文明

量子緩和現象の理論

お茶の水女子大学理学部　柴田文明

平成７年 6月 1日

1　序論

液体あるいは固体中の電気モーメントは、周囲の環境世界の影響を受けてランダムな運動をする。電気モーメントの初期値が、外部静電場と温度とで決まる平衡値に落ち着くまでの時間経過を緩和過程という。Debye は誘電体中の電気モーメントの時間変化を記述する基礎理論を提出した。1929 年のことである。　電気モーメントではなく、原子核や電子のスピンも環境世界の影響を受けて、ランダムな運動を行う。固体（パラフィン）における核磁気共鳴（NMR）の観測は Purcell 達によって（1945 年 12 月）[1]、また、液体（水）における観測は Bloch 等によってなされた [2]（1946 年 1 月。Bloch は、核誘導法と称している）。ともに陽子に対する信号の観測に成功したのである。殆ど同時期に Zavoisky は、陽子ではなく、電子スピン共鳴の観測に成功した [3]。Debye の理論は古典論であるが、スピン系を対象とする限り量子論的緩和理論が必要となる。その進展の後を辿ることにする。

2　Bloch 方程式

量子論的扱いというわけではないが、スピンの平均値に対する現象論が Bloch によって提出された [4]。物質中のスピンに外部から静磁場をかけると、縮退した準位はゼーマン分裂をおこす。外部からさらに振動磁場を与えて準位間に共鳴遷移を生じさせ、吸収されるエネルギーを観測するという実験結果を解析するには、スピンの時間変化を記述する

基本方程式が必要である。Bloch は、スピン演算子の z 方向の期待値は、初期値から出発して平衡状態に向け指数関数的に減衰すると仮定した。この時間尺度を縦緩和時間といい、T 1 と表す。また、スピンの横成分の時間尺度は横緩和時間とよばれ T 2 で表し、スピンのコヒーレンスが失われる時間の目安を与える。Bloch の理論は単純で直感的だが、緩和現象の本質をついている。では、現象論的な Bloch 方程式をミクロな視点から基礎づけることは可能であろうか。

3 Bloembergen-Purcell-Pound (BPP)

Bloch 方程式の中で未知のパラメータであった T 1 を求めるには、注目しているスピンと環境世界との相互作用を摂動と考えればよい。BPP は相互作用によってスピンの反転する確率を、フェルミの黄金律を使って計算した [5]。彼らの得た表式を見ると、縦緩和時間 T 1 はスピンを取り巻く環境世界の変数 F(t) の、時間相関関数で表わされている。ミクロ理論の第一歩であった。

4 Wangsness-Bloch（WB）, Redfield

Bloch 方程式は直感的にスピンの緩和過程を書き下したものである。また、T 1 の表式は BPP によって与えられたが、方程式中の係数を求めたに過ぎないともいえよう。スピン系の時間変化を支配する基本式の導出は、 Wangsness-Bloch を鏑矢とする [6]。彼らは密度行列 W (t) のしたがう Liouville - von Neumann 方程式から出発する。ハミルトニアン H はスピン系、周囲の環境系、および両者間の相互作用からなる。もし、W (t) が定まれば平均が求まり、Bloch 方程式が導かれるはずである。我々には、スピン系が接している環境世界の情報は不必要である。そこで環境系の変数を消去するという操作を行う。ここで初期条件として、 t = 0 にスピン系と環境系とは無相関であり、環境系は熱平衡にあったとする。この仮定のもとに全系の密度行列の環境系に関するトレースをとり、スピン系のみの情報を含む縮約された密度行列の方程式が得られる。方程式中には熱浴変数の時間相関関数が登場するが、その相関時間はスピン系が変化する時間尺度に比べて、

十分に長いとする。このように、かなり面倒な手続きを経て基本方程式が得られるが、近似の妥当性、適用限界等、問題は多い。現在では、もっとすっきりした系統的な方法論が確立しているので、本稿の後節で概説することにしようこのようにして得られた縮約密度行列から Bloch 方程式を導くことができる。 Bloch 方程式と完全に一致するのは、スピンの大きさが 1/2 のときのみである。Redfield の行ったことは本質的に WB と同じである。ただ、WB の論文よりずっと分かりやすくまとめてある [7]。

5 Kubo-Tomita

以上の研究の流れは、スピンの平均値の時間変化や、密度行列の時間変化を追う、という立場である。いわば、注目している変数にたいする輸送方程式を導こうというのである。しかしながら、輸送方程式ではなくて、輸送係数を求めてしまえ、という理論が現れた [8]。磁気共鳴吸収スペクトルの、一般的枠組の構築である。理論の出発点は Liouville-von Neumann 方程式である。系は t0 = -∞ に温度 T の熱平衡状態にあった、という初期条件の下で密度行列を摂動の１次迄求め、磁気モーメント M（S に比例する量） の平均を計算する。その結果、平均量は応答関数とよばれるもので表される。もしも外部磁場 H(t) が周期的に変動するという場合には、応答関数のフーリエ・ラプラス変換である複素帯磁率 $\chi(\omega)$ が、本質的役割を演ずる。$\chi(\omega)$ は磁性体に吸収されるエネルギーと関連し、これをもって、実験で得られる吸収スペクトルに対応する理論の枠組が完成したのである。KT の論文ではさまざまな系が論じられているが、実際上の応用にはモーメント展開法（実はキュムラント展開）が使われている。２次のキュムラントで展開を止めても、スピンをランダムに叩く揺動磁場がガウス過程と看做し得るならば、正しい結果を与える。揺動磁場の変動がゆっくりしているときには、ガウス過程に特有の釣鐘状のスペクトルとなり、変動が速いときには、スペクトルの中心部が鋭くなる（運動による尖鋭化)。かくして、スペクトルの変化を系統的に記述できるようになった。したがって、KT 理論は、確率過程論の Wiener-Khinchin 定理に基づく吸収スペクトル理論を、量子統計力学的枠組に拡張したことになる。

6 線形応答理論

実は、前項のKT理論で使われた方法論の有効性は、単に磁気共鳴・緩和という狭い分野を越えるものであった。すなわち、磁気共鳴吸収に現れた複素帯磁率は、さらに一般的な輸送係数の特殊例に過ぎないのである。Kuboによる線形応答理論の構築は、緩和現象の物理、という表題からは重要なので、スピンを離れて簡単に触れておこう[9]。実は、KT理論に現れる基本式は、物理量の如何に関らず成立するのである。Mの替わりに、電気双極子モーメントを用いれば、分極率が求まる。また、電流を表わす演算子に対しては、電気伝導度が得られることになる。すなわち、従来、稀薄気体にたいするボルツマン方程式しか存在しなかった輸送現象の世界に、ミクロから接近する方法論が提示されたことになる。また、アインシュタインに始まる揺動散逸定理が、この理論によって確立された。以上の枠組を、線形応答理論という。また、この理論によって定められた輸送係数の表式を、久保公式という。マクロな輸送係数を、ミクロな情報から求める方法論が完成したという意味で、極めて重要である。また、量子統計力学の方法論が非平衡状態に拡張された、という意味でも重要である。久保公式を実際に計算する方法として、グリーン関数法（松原グリーン関数、2時間グリーン関数）が有用である。久保公式とグリーン関数法を併用することによって、輸送係数を求めることが可能となった。

7 輸送方程式再論 — 減衰理論

さきに、ミクロな立場からスピン変数の従う（量子論的）確率分布を導出する試みを紹介した。しかしながら導出法は、よく言えば物理的、見方を変えれば、曖昧であった。現在では系統的な曖昧さのない方法論が確立しているので、その概略を紹介する[10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]。我々の注目している系は、周囲の環境世界と複雑な相互作用を行ないつつ、落ち着き先に向かって時間進展する。環境を含む全情報の担い手は $W(t)$ という演算子だとする（たとえば、密度行列）。注目している自由度についての物理量が欲しいのであるから、環境世界の変数は系統的に消去すればよいだろう。のその命令をPと書けば、$P\,W(t) = x(t)$ が求むべき量である。しかし、$x(t)$ は、当面不必要な $(1-P)\,W(t) = y(t)$ と無関係ではない。全系の時間発展がLiouville-von Neumannの微分方程式にし

たがうとする。この式の両辺にＰとＱとをそれぞれ掛けると、x(t) と y(t) とに対する連立の微分方程式となる。不要な情報 y(t) の消去の仕方が２通りある。まず、従来から知られている微積分方程式があって、これを、畳み込み（ＴＣ）型という。もう一つは積分核を持たない方程式であって、これを、無合成積（ＴＣＬ）型という。勿論、これら２つの方程式中に現われる各々の量の表式は分かっており、さらには、それぞれを摂動展開したときの一般的な構造も調べられている（“一般化されたキュムラント”で表わされる)。近似なしに解いてしまえば、どちらの方程式を用いても同じ結果が得られるはずだが、低次の近似をするときには、L(t) を支配している過程に依存する。大まかな事を言えば、２状態遷移過程の如く実現する状態数が少数のときはＴＣ型、ガウス的な場合はＴＣＬ型の方が有効である。正体が判然とせず、摂動計算を低次から系統的に行なうようなときには、ＴＣＬ型を用いれば、まずは大丈夫である。Wangsness-Bloch-Redfield 理論の限界（摂動の最低次、尖鋭化の極限、曖昧さ）は、このようにして乗り越えられた。Bloch 方程式を含むミクロな基本方程式も、厳密に解かれている [17]。

8　低（零）磁場共鳴、μSR

1970 年代から、ミューオンを使った分光実験が盛んに行われるようになった。ミューオンスピンの減衰を観測するのである。この実験法に特徴的なことは、従来の磁気共鳴法に不可欠な、強い定常磁場が不要な点である。ゼロ磁場ないし低磁場下で実験は行われる [18]。また、ゼロ磁場下の核磁気共鳴法も実現された [19]。しかしながら、ゼロ磁場共鳴の理論の構築は甚だ難しい。なにしろ、今までの非摂動項（ゼーマン項）が存在しないのであるから、出発点を取り払われてしまったのである。実は、低磁場共鳴に関しては Kubo-Toyabe の理論というものが、これらの実験の登場以前に既に存在していた [20]。吸収スペクトルを求める定式化と、数値計算が成されている。さて、前節の方法論は展開の一般項の構造を与えているので、モデルによっては無限次迄の項を求めることができ、実際、ある低磁場共鳴の模型が厳密に解かれた [21, 22]。当然のことだが、解は強い定常磁場が存在する場合にも有効なので、従来の扱いでは思いも及ばなかった領域にまで理論は拡張されたのである。

9 レーザーの量子統計理論

今まで論じてきたスピン系を原子系に見立て、原子と光子との間に相互作用を入れる。さらに光子系には減衰機構を、原子系にはポンピング機構を持たせて、レーザーの微視的模型を作る。この模型の本質部分は1960年代に提案され、多くの扱いがなされている[23]。しかしながら、ミクロな非平衡量子結合系であるレーザー模型を厳密に解くことはできず、半古典近似とか断熱消去法といった特殊なやり方で扱われていた。理論の適用範囲が限られているのである。勿論、そういう扱いでよい場合もあり、定性的理解には資するところ大である。さて、最近のことだが、このミクロなレーザー模型は厳密に解かれた[24, 25, 26]。二つの異なる緩和機構と、原子系へのポンピング機構を有する非平衡量子結合系が厳密に解かれたことの意義は大きいであろう。模型の有するパラメータの種々の組み合わせに対して、系統的な解析が可能となった。通常のレーザー極限はもとより、さまざまな状況下の、原子・光子系を論ずることができる。さらにこの模型は、原子の電子準位と強く相互作用している局在振動の緩和模型と見ることも可能であり、種々の物理現象を解析する手だてともなるであろう。

10 光子のブラウン運動

減衰理論の枠組みは極めて有効でさまざまな問題に適用され、成果を挙げている。ここでは、光子のブラウン運動を考えて、線形応答理論をミクロに基礎づけることにしよう[27, 28]。線形応答理論の枠組みでは、外部から印加される電磁場は前もって与えられた古典量（C-数）である。その外部場に、物質系がどう応答するかが問題とされるのであるから、主役は物質系である。ここで主客を転倒し、光子は所与の古典量ではなく、量子化されたフォトンが物質系と複雑な相互作用を繰り返しつつ、ブラウン運動を行うという立場に立ってみよう。フォトンに対する量子ランジュバン方程式を立てるのである。フォトンは物質系からランダムな力を受けて彷徨う。また、物質系はフォトンのコヒーレンスを奪い、且つエネルギーを吸収する。かくして、この視点に立てば、フォトンの緩和時間がエネルギー吸収の尺度となる。緩和時間は、ランダムな力の相関関数で表され、磁気感受

率、電気感受率、電気伝導度の和で書き表される。久保理論との関連など、詳細は文献を参照されよ。

11 量子ジャンプ、量子拡散法などについて

磁気緩和、ゼロ磁場共鳴、ミクロなレーザー理論など、厳密に解けるケースを解説したが、さらに複雑な系を扱ったり、あるいは具体的な数値解をすぐ手にしたい場合もあるだろう。そのようなときのために、減衰理論から求めた密度行列の式と矛盾しない形で、波動関数の従う方程式を推量し、数値計算にかけるという手法が開発された [29, 30]。揺らぎを含んだ波動関数の方程式は、縮約密度行列とは独立に、ミクロな視点から導くべきものであるから、この手法はあくまで平均量を求める際の便法にすぎない。が、平均値のみを問題にする限り有用である。

12 結論

ミクロな緩和理論の進展をスピン系を中心として概観した。実験と密接に関連しているが、同時に、非平衡統計力学ともつながる基礎的分野でもある。光物性、量子光学、化学反応、誘電現象等の諸分野への応用など、論じ得なかったことが多くある。その様な話題は別の機会に論じよう。

参考文献

[1] E.M.Purcell, H.C.Torrey and R.V.Pound, Phys.Rev. 69(1946)37.

[2] F. Bloch, W.W. Hansen and M. Packard, Phys. Rev. 69(1946)127; Phys. Rev. 70(1946)474.

[3] E. Zavoisky, J. Phys. USSR 9(1945)211.

[4] F.Bloch, Phys.Rev.70(1946)460.

[5] N.Bloembergen, E.M Purcell and R.V.Pound, Phys.Rev.73(1948)679.

[6] R.K. Wangsness and F. Bloch, Phys. Rev. 89(1953)728.

[7] A.G. Redfield, IBM Jounal 1(1957)19.

[8] R. Kubo and K. Tomiata, J. Phys. Soc. Jpn. 9(1954)888.

[9] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 12(1957)570.

[10] S. Nakajima, Progr. Theor. Phys. 20(1958)948.

[11] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 33(1960)1388.

[12] H. Mori, Progr. Theor. Phys. 33(1965)127.

[13] M. Tokuyama and H. Mori, Progr. Theor. Phys. 55(1976)411.

[14] F. Shibata, Y. Takahashi and N. Hashitsume, J. Stat. Phys. 17(1977)171.

[15] S. Chaturvedi and F. Shibata, Z. Phys. B35(1979)297.

[16] F. Shibata and T. Arimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. 49(1980)891.

[17] F. Shibata and C. Uchiyama, J. Phys. Soc. Jpn. 62(1993)381.

[18] 固体物理 26(1991)No.11, 特集号ーミュオンスピン回転・緩和・共鳴.

[19] D.B. Zax, A. Bielecki, K.W. Zilm, A. Pines and D.P. Weitekamp, J. Chem. Phys. 83(1985)4877.

[20] R. Kubo and T. Toyabe, in Proc. of the XIV th Colleque Ampere Ljubljana 1966 (North-Holland, Amsterdam, 1967).

[21] F. Shibata and I. Sato, Physica A 143(1987)468.

[22] H. Risken, L. Shoendorff and K. Vogel, Phys. Rev. A42(1990)4562.

[23] H. Haken, Handbuch der Physik XXX/2c, ed., L. Genzel (Springer-Verlag, 1970).

[24] C. Uchiyama and F. Shibata, J. Phys. Soc. Jpn. 62(1993)1089.

[25] F. Shibata and C. Uchiyama, Physica A 214(1995)242.

[26] C. Uchiyama and F. Shibata, Phys. Lett. A 190(1994)469.

[27] N. Hashitsume and F. Shibata, Progr. Theor. Phys. Suppl. No.69(1980)55.

[28] F. Shibata, Y. Hamano and N. Hashitsume, J. Phys. Soc. Jpn. 50(1981)2166.

[29] N. Gisin and I.C. Percival, J. Phys. A 25(1992)5677.

[30] H. Carmichael, An open systems approach to quantum optics (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993).